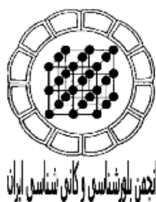
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و ششم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۷، از صفحهٔ ۵۱۷ تا ۵۲۴



رشد تک بلور هالید قلیایی یدید سزیم در کوره پنج منطقه‌ای با روش بریجمن

ابراهیم حاجی علی*[1]، فریدون عباسی دوانی[2]، فرهود ضیایی[3]

۱- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران_ایران

۲- گروه کاربرد پرتوها، دانشکده‌ی مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران – ایران

۳- پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران_ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۲/۱۶، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۳۰)

چکیده: در این پژوهش تک‌بلور هالید قلیایی یدید سزیم به روش بریجمن عمودی رشد داده شد. به این منظور یک کوره المنتی استوانه‌ای عمودی با پنج منطقه گرمایی و قابلیت ایجاد شیب دمایی قابل کنترل در هر منطقه تا دمای ^oC ۱۰۰۰ و با دقت ^oC ۰٫۱ طراحی و ساخته شد. نمونه بلور ساخته شده با پراش پرتو ایکس و طیف نورتابی بررسی شد. همچنین سختی نمونه ساخته شده و حک حفره‌های تک بلور اندازه‌گیری شدند. با توجه به اینکه یدید سزیم خالص خاصیت سوسوزنی هم دارد، طیف‌نگاری پرتوی گامای نمونه نیز انجام شد.

واژه‌های کلیدی: *هالید قلیایی؛ روش بریجمن؛ یدید سزیم؛ پراش پرتو ایکس؛ سختی سنجی؛ حک حفره‌ها.*

مقدمه

رشد بلور عبارت است از چینش اتم‌ها در جایگاه‌های اتمی خود با کمترین خطای ممکن به طوری که نظم شبکه‌ای بلند برد را بتوان در آن ایجاد و مشاهده کرد. روش‌های متفاوتی برای رشد بلور وجود دارد [۱]. یکی از روش‌های مرسوم برای رشد بلور رشد از مذاب است که به یکی از دو روش متداول چکرالسکی یا بریجمن انجام می‌شود. رشد بلور به روش بریجمن را می‌توان با استفاده از نطفه اولیه و یا بدون آن انجام داد. بسیاری از بلورها از جمله بلورهای هالید قلیایی با این روش قابل رشد هستند. این بلورها دمای ذوب کمتر از ^oC ۱۰۰۰ دارند و دارای خواص اپتیکی، سنجی، آشکارسازی و سوسوزنی هستند [۲-۴]. در میان بلورهای هالیدقلیایی، تک بلورهای NaI و CsI از جمله مهمترین و پرکاربردترین بلورها هستند [۴- ۷]. این بلورها همراه با ناخالصی Tl نقش بسیار مؤثری در طیف‌نگاری پرتوی گاما و آشکارسازی ذرات پرانرژی دارند و در صنایع گوناگون اعم از هسته‌ای، پزشکی و نظامی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله کاربردهای مهم بلورهای CsI(Tl)، استفاده در فوتودیودهای سیلیکونی است که از آنها در آزمایش‌های فیزیک با انرژی بالا، تصویربرداری‌های پزشکی و نیز ادوات و تجهیزات دفاعی به کار می‌روند [۸-۱۰].

در این پژوهش، تک بلور CsI به روش بریجمن عمودی رشد داده و خواص ساختاری و نورتابی آن بررسی شد. همچنین سختی نمونه اندازه‌گیری و برای تعیین کیفیت اپتیکی حک حفره‌های آن شمارش شد. از آنجا که این بلور خاصیت سوسوزنی دارد، طیف‌نگاری پرتوی گاما نیز انجام شد.

روش کار

به منظور رشد بلور هالید قلیایی CsI کوره المنتی استوانه‌ای عمودی طراحی و ساخته شد. مشخصات ابعادی این کوره در شکل ۱ نشان داده شده است. دمای کاری این کوره تا ^oC ۱۰۰۰ است. طراحی این کوره به گونه‌ای انجام شده است که هر شیب دمایی دلخواه را بتوان به آن اعمال کرد.

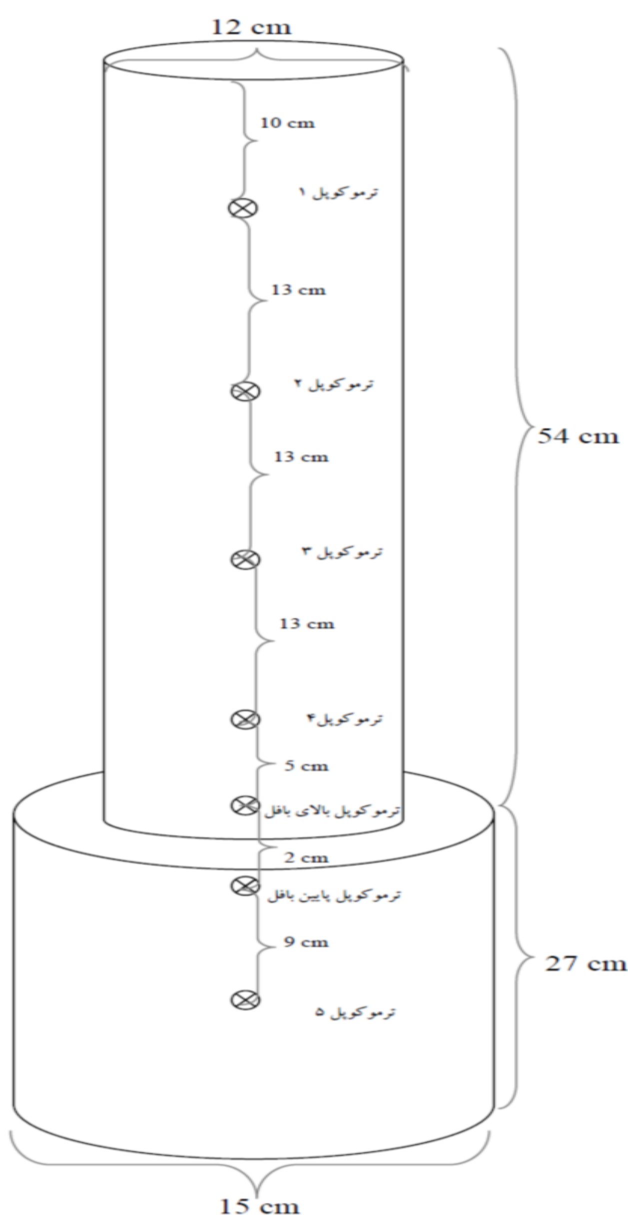
رشد بلور به روش بریجمن نیاز به سه منطقه گرمایی دارید. انتهای منطقه اول باید دمای ذوب ماده باشد. تمام ماده باید در منطقه دوم به طور کامل ذوب شود. ابتدای منطقه سوم هم باید نقطه انجماد و شکل گیری بلور باشد. طول هر منطقه گرمایی باید به اندازه‌ای باشد که کل ماده ذوب شده را پوشش دهد، به

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۱۰۰۹۵۱، نمابر: ۰۲۱۷۷۱۰۴۹۳۸، پست الکترونیکی: ehajiali@yahoo.com

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]

منظور اعمال و کنترل دمایی، بهتر است در صورت امکان تعداد مناطق گرمایی افزایش یابد. این کار باعث دقت در اعمال شیب دمایی برنامه‌ریزی شده برای رشد می‌شود. در این پژوهش، کوره مورد استفاده با پنج منطقه گرمایی طراحی شد.

کنترل و تنظیم دمایی هر منطقه گرمایی، توسط یک کنترل کننده دمایی PID انجام می‌شود. با توجه به این که دمای مورد نیاز برای ذوب پودرهای هالید قلیایی زیر ^{o}C ۱۰۰۰ است، برای این منظور از ترموکوپلی استفاده می‌شود که گستره کار آن در این ناحیه باشد. بهترین ترموکوپل برای این گستره دمایی نوع K (اتصال دو سیم نیکل-کروم/ نیکل-آلومل) است. ترموکوپل نوع K تا دمای ^{o}C ۱۲۶۰ را بخوبی با دقت در حدود ^{o}C ۰/۱ اندازه‌گیری می‌کند. پیش از رشد بلور، ابتدا شیب دمایی مناسب برای هر نمونه با توجه به دمای ذوب آن به کوره اعمال می‌شود. دمای ذوب پودر CsI در شرایط متعارفی ^{o}C ۶۲۱ است (جدول ۱). شیب دمایی اعمال شده به کوره برای رشد بلور CsI در شکل ۲ نشان داده شده است.

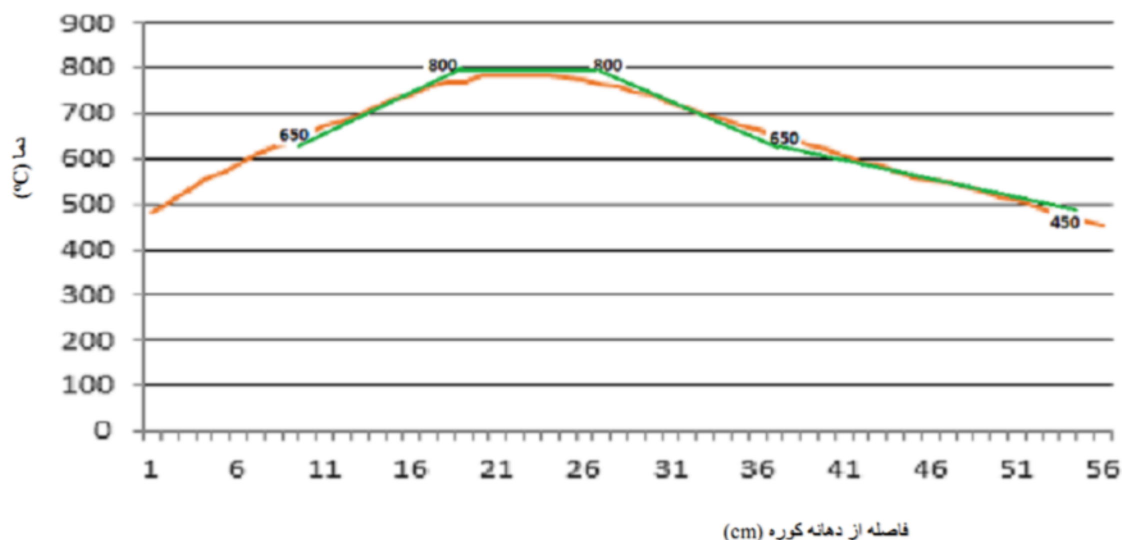


شکل ۱ طرحواره کوره المنتی استوانه‌ای عمودی و مناطق گرمایی آن

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]

جدول ۱ ارتفاع هر منطقه گرمایی و محل قرار گیری ترموکوپل‌ها نسبت به دهانه بالایی کوره استوانه‌ای.

نوع ترموکوپل K	PID1	PID2	PID3	PID4	PID5	PID6	PID7
ارتفاع منطقه گرمایی (cm)	۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵
فاصله ترموکوپل از دهانه بالایی کوره(cm)	۵	۱۵	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵



شکل ۲ شیب دمایی اعمال شده به کوره.

چنان که دیده می‌شود برای این شیب دمایی، بیشینه ارتفاع لوله دربردارنده ماده رشد می‌توانست ۲۰cm باشد. به منظور رشد بلور، ابتدا مقدار ۱۷۰ گرم پودر CsI تهیه شده از شرکت مرک با خلوص ۹۹،۹۹۵ با دقت ۰/۰۱ gr توزین شد. سپس پودر درون لوله‌ای از جنس کوارتز (یا گرافیت شیشه‌ای) ریخته شد. لوله پیش از استفاده و به کارگیری، نخست با استون و الکل در دستگاه فراصوتی شستشو داده شد تا مواد آلی و معدنی آن کاملا زدوده شود. لوله کوارتز استوانه‌ای که از یک طرف به شکل مخروط بسته شده است به همراه نگهدارنده از جنس کوارتز در شکل ۳ نشان داده شده است. از این لوله به منظور رشد بلورهای هالید قلیایی و بویژه برای رشد بلور CsI استفاده می‌شود. در صورتی که جوانه زنی از چند نقطه بوته به صورت همزمان رخ دهد، نمونه رشد داده شده بسبلوری خواهد شد. برای رشد تک بلور باید تغییر فاز مذاب به جامد از یک نقطه رخ دهد. بنابراین نوک مخروطی لوله با زاویه ۹۰ درجه و یا کمتر ساخته شد. اندازه این زاویه در تشکیل نطفه اولیه بلور و در پی آن رشد تک بلور بسیار مهم است. چنان که گفته شد کاربردهای مهم این بلور استفاده از آن بعنوان آشکارسازی پرتوهای گاماست. رطوبت و مواد آلاینده اضافی محیطی می‌تواند اثر منفی در کیفیت پاسخ‌دهی بلور در طیف‌نگاری داشته باشد. از این رو، مواد بلافاصله پس از توزین درون لوله ریخته و سپس لوله دربردارنده ماده رشد، داخل یک آمپول قرار گرفت. هوای درون آمپول از طریق شیرهای رابط، با استفاده از یک پمپ چرخشی درون آمپول تخلیه شده و سپس گاز خنثای آرگون با خلوص 5N به درون آن تزریق شد. به منظور اطمینان از حذف ناخالصی‌های محیط، این کار دست کم ۳ مرتبه تکرار می‌شد. پس از نصب آمپول به سامانه کشنده و قرار دادن آن داخل کوره، دمای پنج منطقه گرمایی متناسب با شیب دمایی مورد نظر تنظیم شد (جدول ۲). به منظور حذف رطوبت و مواد آلاینده ناخواسته در محیط رشد، با افزایش هر ^{o}C ۱۰۰ کوره تا دمای ^{o}C ۵۰۰، آمپول دربردارنده ماده رشد با گاز خنثای آرگون و خلأ داده شد. محل قرارگیری نوک لوله که قرار است

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]

جوانه زنی و رشد از آنجا شروع شود بسیار مهم و تعیین کننده است. بنابراین آمپول براساس خط‌کش تعریف شده، در منطقه ذوب ماده قرار داده شد، به گونه‌ای که کل ماده داخل لوله در منطقه ذوب باشد. پس از اطمینان از ذوب کامل ماده، فرمان حرکت آمپول با سرعت ۱ mm/h از طریق سامانه کشنده به آمپول اعمال شد. نوک لوله بسیار آهسته به منطقه گرمایی با دمای کمتر وارد می‌شود. با توجه به شیب دمایی اعمال شده به مناطق مختلف این کوره، شکل‌گیری نطفه و رشد بلور رخ می-دهد که نوک مخروط لوله در منطقه ۳ قرار گیرد. چنان که از منحنی شیب دمایی اعمال شده به کوره در شکل ۲ مشخص است، نوک لوله استوانه‌ای در این منطقه گرمایی به نقطه تغییر فاز مذاب – جامد می‌رسد و نخستین نطفه از همین جا شکل می‌گیرد. بر اساس حجم ماده درون لوله و سرعت تعیین شده، رشد کامل بلور پنج تا شش روز به طول انجامید. نمونه با آهنگ ۲۰ ^{o}C درجه سانتیگراد در ساعت سرد شد. شکل ۴ بلور رشد داده شده یدید سزیم به روش بریجمن عمودی را نشان می-دهد. بلور رشد داده شده به منظور آماده‌سازی جهت مشخصه یابی، برش داده و پرداخت شد.

با توجه به اهمیت خواص اپتیکی این بلور حک حفره‌های آن با آزمایش سونش شیمیایی بررسی شد. محلول سونش شیمیایی برای بلور CsI با توجه به مراجع ۵ mg $CuCl_2$-$2H_2O$۴۰ در محلول ۹۶ درصد اتانول انتخاب شد.

برای اندازه‌گیری حک حفره‌ها و انجام سونش شیمیایی، ابتدا نمونه به ابعاد ۲mm ×۱۰mm ×۱۰mm برش خورده و سپس درون محلول سونش قرار داده شد.

آزمایش سختی با سختی سنج ویکرز در مقیاس میکرو با استاندارد ASTME384 انجام شد. برای هر نمونه سه آزمون سختی با وزنه ۱۵ گرمی و با ایندنتور الماس با نیروی اعمال شده برای مدت ۱۵ ثانیه انجام شد. آزمایش برای سطح نمونه-های کاملا صیقلی و صاف انجام گرفت.

اندازه‌گیری‌ها با دستگاه طیف‌سنج تابندگی مدل LS 55 انجام شد. نمونه برای طیف طیف‌نگاری پرتوی گامای در مقابل یک چشمه گاما ^{137}Cs با انرژی ۶۶۱ keV قرار گرفت.



شکل ۳ لوله کوارتز دربردارنده ماده CsI با نوک مخروطی ۹۰ درجه همراه با نگهدارنده آن از جنس کوارتز .

جدول ۲ دمای اعمال شده به هر منطقه گرمایی کوره.

PID شماره ۱	PID شماره ۲	PID شماره ۳	PID شماره ۴	PID شماره ۵
۶۵۰ ^{o}C	۸۰۰ ^{o}C	۸۰۰ ^{o}C	۶۵۰ ^{o}C	۴۵۰ ^{o}C

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]





شکل ۴ بلور CsI رشد داده شده به روش بریجمن.

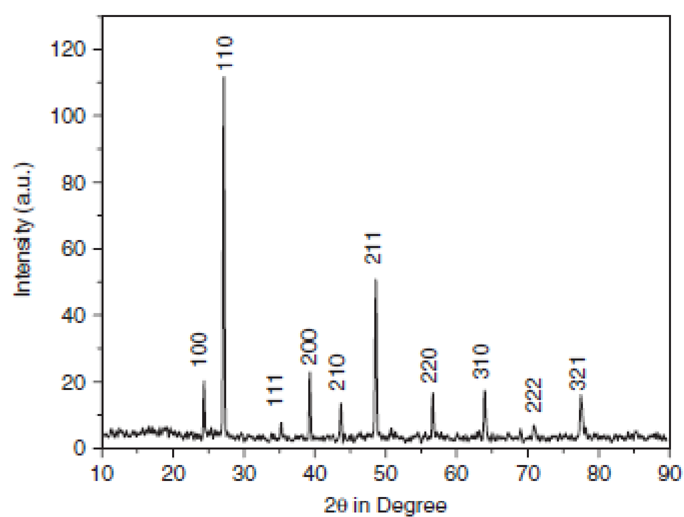
بحث و بررسی

با استفاده از چیدمان آزمایشی عبور نور لیزر He-Ne از بلور، اثر عبور نور لیزر در داخل و بر روی پرده مشاهده شد. پراکندگی حاصل از نور لیزر نشان دهنده آن بود که حبابی درون نمونه وجود ندارد. علت این امر انتخاب سرعت مناسب رشد است. به منظور بررسی خواص ساختاری، طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRF) انجام شد (شکل ۵). نتایج بدست آمده بیانگر آن است که نمونه رشد یافته خالص و تک فاز بوده و شستشوی پیاپی با گاز خنثی و تخلیه هوای آمپول مانع از حضور رطوبت و ناخالصی‌های محیطی بوده است. همچنین با توجه به اینکه این فرآیند به طور مکرر تا دمای $500\ ^{o}C$ انجام شد، رطوبت احتمالی پودر تا حد امکان از محیط رشد خارج شده است.

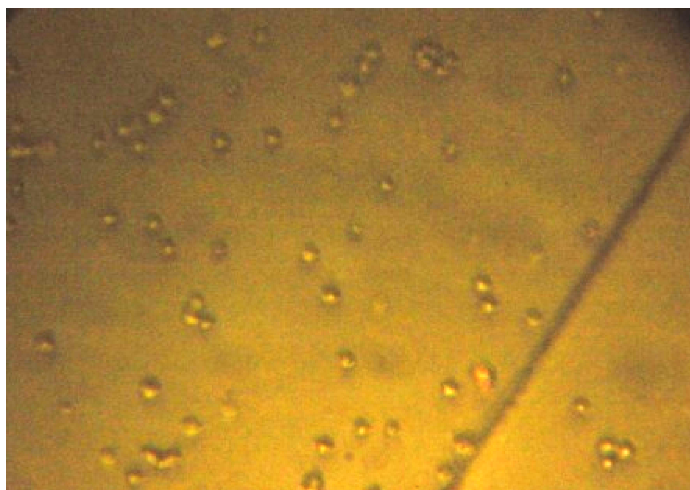
سونش شیمیایی در محلی نابجایی‌ها سریعتر از قسمت‌های دیگر بلور عمل می‌کند. آزمایش برای زمان‌های مختلف سونش انجام گرفت.

نتیجه مشاهدات حک حفره‌ها توسط میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۰۰ در شکل ۶ نشان داده شده است. تراکم متوسط حک حفره‌ها برای مناطق مختلف برابر با $3x10^{4}cm^{2}$ است. چنان که دیده می‌شود، نمونه رشد داده شده در طول موج nm ۵۱۱ طیف گسیلی می‌دهد (شکل ۷). طیف پرتوی گامای بدست آمده از بلور CsI در شکل ۸ نشان داده شده است.

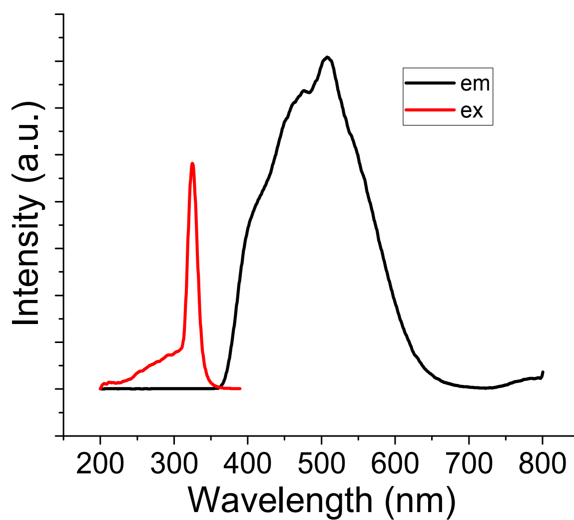
[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]



شکل ۵ طیف پراش پرتو ایکس از نمونه CsI.

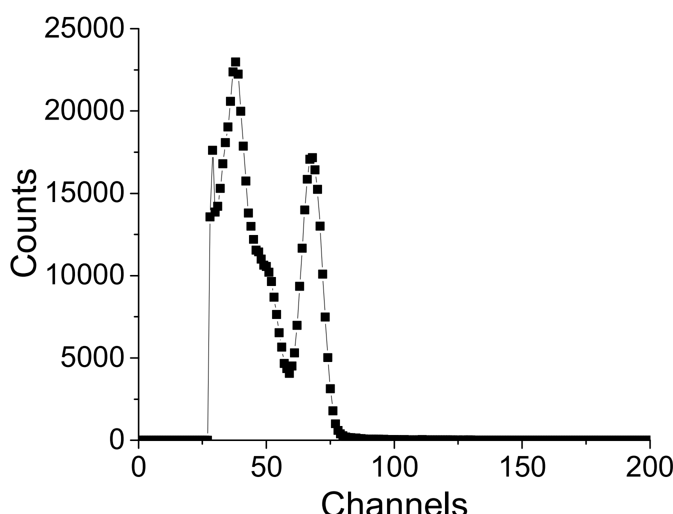


شکل ۶ تصویر میکروسکوپی از حک حفره‌های نمونه CsI با بزرگ نمایی ۱۰۰.



شکل ۷ طیف نورتابی CsI .

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]



شکل ۸ طیف پرتوی گامای CsI در مقابل چشمه ^{137}Cs با انرژی ۶۶۱ keV.

برداشت

شیب دمایی اعمال شده به کوره برای رشد تک بلور هالید قلیایی یدید سزیم می‌باید به گونه‌ای باشد که جوانه‌زنی اولیه فقط از نوک مخروطی لوله صورت گیرد. سرعت انجماد یا بلوری شدن نباید از ۲ mm/h بیشتر باشد در غیر این صورت بلور رشد داده شده بسبلوری خواهد شد. به منظور جلوگیری از تشکیل حباب در بلور، عملیات رشد در فشار گاز خنثی صورت می‌گیرد. حباب‌ها می‌توانند باعث افت کیفیت اپتیکی بلور شوند. سیستم کنترل کننده دمایی نباید خطای اندازه‌گیری بیش از ۰/۱ ^{o}C داشته باشد چرا که خطای بیش از این باعث جوانه زنی از نقاط مختلف بوته شده و نمونه تبدیل به بسبلور خواهد شد. ساخت کوره بریجمن با پنج منطقه گرمایی، ایجاد شیب دمایی و قابلیت کنترل سیستم رشد را دقیقتر می‌کند. آهنگ سردسازی بلور رشد داده شده با آهنگ ۲۰ $^{o}C/h$ بسیار مناسب است زیرا هیچ گونه تنش گرمایی در نمونه مشاهده نشد. طیف نورتابی از نمونه گذار ۵۱۱nm را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری طیف گامای نمونه نشان می‌دهد که می‌توان از این نمونه به عنوان یک آشکارساز پرتو گاما با انرژی ۶۶۱keV استفاده کرد.

مراجع

[1] Daisuke Totsuka, Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, *"Growth and scintillation properties of pure CsI crystal grown by micro-pulling-down method"*, Optical. Math. 34(2012) 1087-1091.

[2] Gridin S., Belsky A., Moszynski M., *"Scintillation properties CsI:In single crystals"*, Nucl. Instr. And Meth. A 761(2014) 13-18.

[3] Marvin J.weber., *"Inorganic scintillators: today and tomorrow"*, Journal of Luminescence 100 (2002) 35–45

[4] Guohao Ren., Xiaofeng Chen., Sheng Lu., *"Non-uniformity of light output in large-sized CsI(Tl) crystals grown by non-vacuum Bridgman method"*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 564 (2006) 364–369

[5] Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Selvakumar S., Lenin S., Rakesh Kumar S., Muralithar K., Sivaji P., Ramasamy *"Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals"*, J. Crys. Grow. 286 (2006) 294-299.

[6] Zaslavsky B.G., *"Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt"*, Journal of Crystal Growth 200 (1999) 476-482

[7] Moszynski M., *"Inorganic scintillation detectors in g-ray spectrometry"*, Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research A 505 (2003) 101–110

[8] Mori Y., Kayal A.H., Jaccard C., *"A SEARCH FOR Na ATOM IN Csl:Na CRYSTAL",* Solid State Communications, 4 (l)(1982)69-74..

[9] BRINCKMANN S., *"Csl(Na) SCINTILLATION CRYSTALS"*. Phys. Lett. 15 (1965) 305.

[10] Maria da Conceicao C. Pereira, Margarida Mizue Hamada, *"Luminescence and scintillation characteristics in the CsI:Br crystal on Br concentrations",* Nucl. Instr. And Meth. A 537 (2005) 189-192.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.517]